



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 776 717 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
04.06.1997 Patentblatt 1997/23

(51) Int. Cl.⁶: B22F 9/30

(21) Anmeldenummer: 96117998.3

(22) Anmeldetag: 09.11.1996

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB

(30) Priorität: 06.12.1995 DE 19545455

(71) Anmelder: Degussa Aktiengesellschaft
60311 Frankfurt (DE)

(72) Erfinder:

- Jacobsen, Hauke, Dr.
63486 Bruchköbel (DE)
- Hartmann, Werner, Dr.
64832 Babenhausen (DE)
- Katusic, Stipan
65779 Kelkheim (DE)
- Starz, Karl-Anton, Dr.
63517 Rodenbach (DE)

(54) Verfahren zur Herstellung von Edelmetallpulvern

(57) Zur Herstellung von Edelmetallpulvern einheitlicher Korngröße und kleiner BET-Oberfläche werden entsprechende Aerosole in einen Flammenreaktor eingeleitet, wobei die Aerosole zuvor durch eine Temperaturbehandlung weitestgehend vom Lösungsmittel befreit werden.

BEST AVAILABLE COPY

EP 0 776 717 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Edelmetallpulvern, insbesondere von Pulvern aus Palladium, Silber und Palladium-Silber-Legierungen, durch Überführung der in einem Lösungsmittel gelösten Edelmetallverbindungen in ein Aerosol, Einleiten des Aerosols in einen Flammenreaktor bei Temperaturen oberhalb der Zersetzungstemperatur der Edelmetallverbindungen oder -oxide und Abscheiden der entstandenen Edelmetallpulver.

5 Feinteilige Edelmetallpulver werden in der Elektronik für siebdruckfähige Pasten verwendet, beispielsweise zur Herstellung dünner Kontaktsschichten. Besonders Keramikvielschichtwiderstände finden neben anderen Bausteinen wachsende Anwendungen auf diesem Gebiet. Zu ihrer Herstellung brennt man abwechselnd Schichten aus einem 10 keramischen Dielektrikum und aus Edelmetallen bei Temperaturen um 1300° C an Luft zusammen. Als Edelmetall verwendet man meist Palladium, Silber oder Palladiumsilber-Legierungen in Pulverform. Da die Edelmetallschichten immer dünner werden sollen, müssen diese Pulver eine hohe Feinheit aufweisen, das heißt kleiner als 1 µm, damit siebdruckfähige Pasten hergestellt werden können. Feine Palladium-, Silber- oder Palladium-Silber-Pulver oxidieren aber beim Einbrennen der Pasten, und zwar umso stärker, je feinteiliger sie sind. Dadurch entstehen fehlerhafte Kontaktsschichten mit feinen Rissen und Ablösungen. Man ist daher bestrebt, ein Pulver mit möglichst kleiner Oberfläche 15 herzustellen, um die Oxidation beim Einbrennen möglichst gering zu halten. Außerdem sintern Edelmetallpulver mit einem hohen Feinanteil beim Einbrand sehr stark. Der dadurch bedingte Schrumpf führt zu Unterbrechungen in den Kontaktsschichten.

20 Feinteilige Edelmetallpulver werden im großen Maßstab hergestellt, indem wässrige Lösungen von Edelmetallsalzen mit einem Reduktionsmittel versetzt werden. Dieses Verfahren hat allerdings den Nachteil, daß das Edelmetall aus der wässrigen Phase abgetrennt werden und getrocknet werden muß. Eine Verfahrensverbesserung besteht darin, die wässrige Lösung des Edelmetallsalzes in kleinste Tröpfchen in einem Trägergas zu zerteilen, das heißt ein Aerosol zu 25 formen und dieses Aerosol thermisch zu Zersetzen. Je nach Reaktionsbedingungen (Temperatur, Sauerstoffanteil) entsteht ein Metall oder auch Metalloxid. Die entstehende Fest-in-Gas Dispersion der Metall(oxid)teilchen kann leicht durch gängige Methoden, wie Filter, Zyklon o.ä. behandelt und so das Pulver trocken erhalten werden.

25 Die EP-0 591 881-A beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von feinen Palladiumpulvern durch Erzeugung einer ungesättigten Lösung einer thermisch zersetzbaren Palladiumverbindung in einem flüchtigen Lösungsmittel, Überführung in ein Aerosol aus feinen Tröpfchen dieser Lösung in einem inerten Trägergas und Einleitung des Aerosolstroms in einen Ofen bei Temperaturen oberhalb des Zersetzungspunktes der Palladiumverbindung, aber unterhalb des Palladiumschmelzpunktes, wobei ein feines Palladiumpulver entsteht, das vom Trägergas und den Lösungsmitteldämpfen 30 abgetrennt wird. Man erhält so ein Palladiumpulver mit BET-Oberflächen in der Größenordnung von über 2m²/g, da diese Pulver einen relativ großen Feinanteil von Teilchengrößen weit unterhalb 1 µm enthalten.

35 Das gleiche gilt für eine Palladiumpulver nach EP-0 593 167-A, das analog dem Verfahren gemäß EP-0 591 881-A hergestellt wird, mit dem Unterschied, daß das Aerosol bzw. die Palladiumverbindungen bei Temperaturen oberhalb des Palladiumschmelzpunkts zersetzt wird. Auch hier entsteht ein Pulver mit hohen Feinkornanteilen.

40 Außer in einem von außen beheizten Ofen kann das Aerosol auch in einem Flammenreaktor zersetzt werden, z.B. durch Einblasen in eine Gasflamme. Dieses Verfahren wird z.B. im „Journal Soc. Japan, 1987, 2293-2300“, beschrieben. Dabei wird ein Aerosol aus Trägergas und der wässrigen Lösung des Edelmetallsalzes in eine Wasserstoff/Sauerstoffflamme geleitet. Aber auch hierbei erhält man ein Pulver mit einem hohen Feinkornanteil, was sich in einer hohen spezifischen BET-Oberfläche niederschlägt. Solche Pulver sind aber wegen ihrer leichten Oxidation während des Einbrennens der aus ihnen hergestellten Resinatpasten auf keramische Träger unerwünscht.

45 Es war daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von Edelmetallpulvern zu entwickeln, insbesondere von Pulvern aus Palladium, Silber und Palladium-Silber-Legierungen, durch Überführung der in einem Lösungsmittel gelösten Edelmetallverbindungen, in ein Aerosol, Einleiten des Aerosols in einen Flammenreaktor bei Temperaturen oberhalb der Zersetzungstemperatur der Edelmetallverbindungen oder -oxide und Abscheiden der entstandenen Edelmetallpulver, wobei das Verfahren so geführt werden sollte, daß ein Pulver möglichst einheitlicher Korngröße ohne Feinkornanteil mit möglichst glatter Oberfläche entsteht.

50 Diese Aufgabe wird erfundungsgemäß dadurch gelöst, daß das Aerosol vor der Einleitung in den Flammenreaktor bei Temperaturen oberhalb des Siedepunkts des Lösungsmittels weitestgehend vom Lösungsmittel befreit wird. Vorzugsweise erfolgt die Temperaturbehandlung des Aerosols unmittelbar vor der Einleitung in den Flammenreaktor in einer Ofenstrecke bei Temperaturen von 10 bis 100° C oberhalb des Siedepunktes des Lösungsmittels mit einer Verweilzeit von 2 bis 20 Sekunden.

55 Überraschenderweise erhält man mit diesem Verfahren ein kugelförmiges Edelmetallpulver einheitlicher Korngröße ohne wesentlichen Feinkornanteil. Diese Pulver besitzen daher eine charakteristische spezifische BET-Oberfläche von weniger als 2 m²/g und sind hervorragend geeignet für den Einsatz in Resinatpasten zur Herstellung dünner Edelmetallschichten in der Elektronik.

Zur Herstellung dieser Edelmetallpulver mit kleiner Oberfläche löst man zuerst eine Edelmetallverbindung in einem flüchtigen Lösungsmittel, insbesondere Wasser auf. Als Palladium- und Silberverbindungen kann man vorzugsweise die Nitrate, Carboxylate oder Alkoholate einsetzen, wobei als Lösungsmittel neben Wasser Alkohole, Azeton oder Äther

dienen können. Die Lösung wird dann in ein Aerosol überführt, wobei als Trägergas meist Luft oder Stickstoff verwendet wird und die Aerosolbindung beispielsweise in einer Mehrstoffdüse, einem Ultraschallgenerator oder einer elektrostatischen Sprühvorrichtung vorgenommen wird. Dieses Aerosol wird dann in einem von außen beheizten Ofen weitestgehend vom Lösungsmittel befreit, bevor es in einen Flammenreaktor eingeleitet wird. Die Abscheidung des

5 Edelmetallpulvers erfolgt dann mit einem Zyklon oder einem Filter.

Die Zusammensetzung und Menge des Wasserstoff/Sauerstoff- oder Wasserstoff/Luft-Brenngases wird so gewählt, daß die Temperatur im Reaktor genügend hoch ist, um ein Sintern der Edelmetallpartikel zu ermöglichen. Die Temperatur, die hierfür geeignet ist, liegt zwischen dem Schmelzpunkt des jeweiligen Metalls bzw. der Legierung und einer Temperatur, die ca. 500°C unterhalb des Schmelzpunktes liegt.

10 Durch die thermische Vorbehandlung des Aerosols vor dem Eintritt in den Flammenreaktor wird verhindert, daß Flüssigkeitströpfchen in den Flammenbereich eintreten. Diese scheinen für die Bildung uneinheitlicher Pulvergrößen mit großem Feinkornanteil und hoher spezifischer Oberfläche verantwortlich zu sein.

15 Die im Flammenpyrolyseverfahren hergestellten Edelmetallpulver wurden zu siebdruckfähigen Pasten verarbeitet und für ihre Eignung zur Herstellung von Keramikvielschichtkondensatoren (MLC's) untersucht. Es zeigte sich, daß die Pulver mit hoher Oberfläche, die ohne Vortrocknungsprozeß hergestellt wurden, zur Herstellung von Vielschichtkondensatoren nicht geeignet sind. Die nach den erfindungsgemäßen Verfahren erzeugten Edelmetallpulver ergeben dagegen Kondensatoren mit sehr guten elektrischen Werten und sehr dünnen Elektrodenschichten.

Folgende Beispiele sollen das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutern:

20 1. Eine wässrige Palladium-Nitrat/Lösung mit einem Gehalt von 10 % Pd wird mit einem Ultraschall-Aerosolgenerator zu einem feinen Aerosol zerstäubt. Das Aerosol wird mit Hilfe eines Trägergases (Stickstoff) in ein von außen beheiztes Duranglasrohr geführt, in dem es thermisch behandelt wird. Anschließend wird das Aerosol in das innere Rohr eines koaxialen Brenners geführt. In das äußere Rohr wird Wasserstoff eingespeist, der mit Umgebungsluft verbrennt. Die Flamme wird in ein Glasrohr geführt, das über einen Filter, an dem sich ein Gebläse befindet, an die 25 Abluft angeschlossen ist. Am Filter scheidet sich das Produkt ab.

Das so erhaltene Palladium-Pulver wird mittels Röntgendiffraktometrie (XRD), Rasterelektronenmikroskopie (REM), Oberflächenmessung (spez. Oberfläche nach BET) und Korngrößenverteilung (Lasergranulometer CILAS) charakterisiert. Die Ergebnisse sind nachfolgend zusammengefasst.

30

Verfahrensparameter	
Temperatur Vortrocknung:	150°C
Brenngas:	Wasserstoff, 600 l/h
Abluftmenge:	3000 l/h.

35

Pulverdaten	
Spezifische Oberfläche (BET):	0,9 m ² /g
Mittlere Korngröße (CILAS):	1,2 µm
Kornform (REM):	kugelig
Kornverteilung:	kein Feinanteil.

40

45

50

Das so hergestellte Palladium-Pulver wird in eine siebdruckfähige Paste mit einem Edelmetallgehalt von 40 Gew.% verarbeitet. Unter Verwendung der dielektrischen Keramik „Degussa AD 402“ werden damit Vielschichtkondensatoren mit zwei aktiven Lagen hergestellt und bei 1260 °C eingebrannt. Die elektrischen Werte der so hergestellten Kondensatoren sind wie folgt:

55

5

Kapazität:	58,6 nF
Dielektrische Verlustfaktor:	2,5 %.

10 2. Analog Beispiel 1 wird ein Palladiumpulver ohne Vortrocknung des Aerosols hergestellt. Das erhaltene Pd-Pulver wird mittels Röntgendiffraktometrie (XRD), Rasterelektronenmikroskopie (REM), Messung der spez. Oberfläche (BET) sowie Korngrößenverteilung charakterisiert. Die Ergebnisse sind wie folgt:

15

Verfahrensparameter	
Brenngas:	Wasserstoff, 1000 l/h
keine Vortrocknung Abluftmenge:	4000 l/h.

20

25

Pulverdaten	
Spezifische Oberfläche (BET):	11 m ² /gr
Mittlere Korngröße (CILAS):	0,3 µm
Kornform:	spratig-unregelmäßig
Kornverteilung:	Feinanteil 20 % <0,1 µm.

30

35 Das erhaltene Pulver wird wie in Beispiel 1 beschrieben in einer Paste verarbeitet und damit Vielschichtkondensatoren hergestellt. Die erzeugten Kondensatoren zeigten keine Kapazitätswerte.

35

3. Eine wäßrige Lösung von Silbernitrat (AgNO₃) und Palladiumnitrat mit einem Gehalt von 7 % Pd und 3 % Ag wird wie unter Beispiel 1 beschrieben in ein Silber-Palladium-Legierungspulver überführt. Die Herstellung und Charakterisierung des Pulvers erfolgt wie im Beispiel 1 beschrieben.

40

45

Verfahrensparameter	
Temperatur Vortrocknung:	150 °C
Brenngas:	Wasserstoff, 600 l/h
Abluftmenge:	2700 l/h

50

55

Pulverdaten	
Spezifische Oberfläche (BET):	1,0 m ² /gr
Mittlere Korngröße (CILAS):	1,2 µm
Kornform (REM)	kugelig
Kornverteilung:	kein Feinanteil.

EP 0 776 717 A1

Das Pulver wird in eine siebdruckfähige Paste mit einem Edelmetallgehalt von 40 Gew.% verarbeitet. Unter Verwendung der dielektrischen Keramik „Degussa AD 402H“ werden damit Vielschichtkondensatoren mit zwei aktiven Lagen hergestellt und bei 1240 °C gebrannt. Die elektrischen Werte der so hergestellten Kondensatoren sind wie folgt:

10	Kapazität: 56,2 nF
	Dielektrischer Verlustfaktor: 2,5 %.

15 4. Analog Beispiel 3 wird ein Silber-Palladiumpulver hergestellt, jedoch wird auf eine Vortrocknung des Aerosols verzichtet. Die Charakterisierung des Pulvers erfolgt wie in Beispiel 3 angegeben.

Verfahrensparameter	
20 Temperatur Vortrocknung:	keine Vortrocknung
Brenngas:	Wasserstoff, 600 l/h
Abluftmenge:	2700 l/h

25

Pulverdaten	
30 Spezifische Oberfläche (BET):	5,2 m ² /gr
Mittlere Korngröße (CILAS):	1,1 µm
Kornform:	spratzig-unregelmäßig
Kornverteilung:	Feinanteil 10 % <0,1 µm.

35

Die mit diesem Pulver hergestellten Vielschichtkondensatoren zeigen keine Kapazitätswerte.

40 5. Eine wäßrige Lösung von Silbernitrat (AgNO₃) mit einem Gehalt von 10 % Ag wird mit einem Ultraschall-Aerosol-Generator zu einem feinen Aerosol zerstäubt. Das Aerosol wird in einem beheizten Rohr thermisch vorbehandelt. Die Herstellung und Charakterisierung des Pulvers erfolgt wie in Beispiel 1 beschrieben.

45

Verfahrensparameter	
45 Temperatur Vortrocknung:	150 °C
Brenngas:	Wasserstoff, 600 l/h
Abluftmenge:	3000 l/h.

50

55

5

10

6. Eine wäßrige Lösung von Platinnitrat mit einem Gehalt von 10 % Pt wird mit einem Ultraschall-Aerosolgenerator zu einem feinen Aerosol zerstäubt. Das Aerosol wird in einem beheizten Rohr thermisch vorbehandelt. Die Herstellung und Charakterisierung des Pulvers erfolgt wie in Beispiel 1 beschrieben.

15

20

25

30

35

Pulverdaten	
Spezifische Oberfläche (BET):	1,2 m ² /g
Mittlere Korngröße (CILAS):	1,5 µm
Kornform (REM):	kugelig
Kornverteilung:	kein Feinanteil.

Verfahrensparameter	
Temperatur Vortrocknung:	150 °C
Brenngas:	Wasserstoff, 800 l/h
Abluftmenge:	4000 l/h.

Pulverdaten	
Spezifische Oberfläche (BET):	1,4 m ² /g
Mittlere Korngröße (CILAS):	1,6 µm
Kornform (REM):	kugelig
Kornverteilung:	kein Feinanteil.

40 Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Edelmetallpulvern, insbesondere von Pulvern aus Palladium, Silber und Palladium-Silberlegierungen, durch Überführung der in einem Lösungsmittel gelösten Edelmetallverbindungen in ein Aerosol, Einleiten des Aerosols in einen Flammenreaktor bei Temperaturen oberhalb der Zersetzungstemperatur der Edelmetallverbindungen oder -oxide und Abscheiden der entstandenen Edelmetallpulver, dadurch gekennzeichnet, daß das Aerosol vor der Einleitung in den Flammenreaktor bei Temperaturen oberhalb des Siedepunktes des Lösungsmittels weitestgehend vom Lösungsmittel befreit wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperaturbehandlung unmittelbar vor der Einleitung in den Flammenreaktor bei Temperaturen von 10 bis 100° C oberhalb des Siedepunktes des Lösungsmittels mit einer Verweilzeit von 2 bis 20 Sekunden stattfindet.

55

Powder data:

specific surface (BET): 0.9 m² / gr
mean grain size (CILAS): 1.2 µm
particle shape (REM): spherical
particle [size] distribution: no small [fine] particles

The Pd powder is processed into a paste suitable for screen printing and containing 40 wt. % noble metal. With the use of the dielectric ceramic "Degussa AD 402"

MLCs with two active layers are prepared and annealed at 1260 °C. Electrical data of the capacitors prepared are as follows:

capacity: 58.6 nF
dielectric loss factor: 2.5%

2. Analogous to example 1 above a Pd powder is prepared without predrying of the aerosol. The Pd powder obtained is characterized by XRD, REM, BET surface, particle size distribution. The results are as follows:

Operating parameters:

burning gas: hydrogen, 1000 l / hr
exhaust gas, no predrying: 4000 l / hr

Powder data:

specific surface (BET): 11 m² / gr
mean particle size (CILAS): 0.3 µm
particle shape: irregular
particle [size] distribution: 20% < 0.1 µm

The powder obtained is processed into a paste and MLCs are prepared as described in example 1. The capacitors prepared do not exhibit any capacity.

3. An aqueous solution of AgNO₃ and Pd nitrate containing 7% Pd and 3% Ag, respectively, is processed into a Ag/Pd alloy powder as described in example 1. Preparation and characterization of the powder as described in example 1:

Operation parameters:

predrying temperature: 150 °C
burning gas: hydrogen, 600 l / hr
exhaust gas: 2700 l / hr

Powder data:

BET: 1.0 m² / gr
mean particle size (CILAS): 1.2 µm

particle shape (REM): spherical
particle size distribution: no small [fine] particles

The Pd powder is processed into a paste suitable for screen printing and containing 40 wt. % noble metal. With the use of the dielectric ceramic "Degussa AD 402H" MLCs with two active layers are prepared and annealed at 1240 °C. Electrical data of the capacitors prepared are as follows:

capacity: 56.2 nF
dielectric loss factor: 2.5%

2. Analogous to example 3 above a Ag-Pd powder is prepared without predrying of the aerosol. The Pd powder obtained is characterized as described in example 3.

Operating parameters

predrying temperature: no predrying
burning gas: hydrogen, 600 l /hr
exhaust gas, no predrying: 2700 l / hr

Powder data:

specific surface (BET): 5.2 m² / gr
mean particle size (CILAS): 1.1 μm
particle shape: irregular
particle [size] distribution: 10% < 0.1 μm

The capacitors prepared from this powder do not exhibit any capacity.

5. An aqueous silver nitrate solution with a 10% Ag content is atomized into a fine aerosol by an ultrasonic aerosol generator. The aerosol is thermally pretreated in a heated tube. Preparation and characterization of the powder as described in example 1.

Operating parameters:

predrying temperature: 150 °C
burning gas: hydrogen, 600 l /hr
exhaust gas, no predrying: 3000 l / hr

Powder data:

specific surface (BET): 1.2 m² / gr
mean particle size (CILAS): 1.5 μm
particle shape: spherical
particle [size] distribution: no small [fine] particles

6. An aqueous platinum nitrate solution with a 10% Pt content is dispersed into a

fine aerosol by an ultrasonic aerosol generator. The aerosol is thermally pretreated in a heated tube. Preparation and characterization of the powder as described in example 1.

Operating parameters:

predrying temperature: 150 °C
burning gas: hydrogen, 800 l /hr
exhaust gas, no predrying: 4000 l / hr

Powder data:

specific surface (BET): 1.4 m² / gr
mean particle size (CILAS): 1.6 µm
particle shape: spherical
particle [size] distribution: no small [fine] particles

Claims:

1. Process for the preparation of noble metal powders, specifically palladium, silver and palladium/silver alloy powders, by transformation of noble metal compounds dissolved in a solvent into an aerosol, feeding said aerosol into a flame reactor at temperatures above the decomposition temperature of the noble metal compounds or their corresponding oxides, respectively, and depositing the generated noble metal powders,

wherein

the solvent is removed from the aerosol almost completely at temperatures above the boiling point of the solvent before feeding the aerosol into the flame reactor.

2. A process according to claim 1

wherein

temperature treatment occurs immediately before the feeding (of the aerosol) into the flame reactor at temperatures of 10 - 100 °C above the boiling point of the solvent with a residence time of 2 to 20 seconds.

(54) Process for the preparation of noble metal powders

(57) For the preparation of noble metal powders with uniform particle size and small BET surface appropriate aerosols are fed into a flame reactor, in the course of which the solvent is removed almost completely from the aerosol [immediately before feeding the aerosol into the flame reactor] through temperature pretreatment.

Description: This invention describes a process for the preparation of noble metal powders, specifically palladium, silver and palladium-silver alloy powders, through transforming noble metal compounds dissolved in a solvent into an aerosol, feeding said aerosol in a flame reactor at temperatures above the decomposition temperature of the noble metal compounds or their corresponding oxides, respectively, and depositing of the so generated noble metal powders.

in summary, according to their description their goal was to conduct the process (as translated above) together with emphasis on obtaining a powder with almost uniform particle size distribution, (specifically no small fine particles which would increase possible oxidation), the particles having very small surface area, therefore decreasing the oxidation during annealing of the pastes. Degussa claims having achieved this by removing the solvent almost completely from the aerosol immediately before feeding the aerosol into the flame reactor. with details as described in claim 2.

The following examples illustrate the invented process in more detail:

1. An aqueous palladium nitrate solution with a 10% Pd content is dispersed into a fine aerosol by an ultrasonic aerosol generator. With the aid of a carrier gas (nitrogen) the aerosol is fed into a duran glass tube heated from the outside, where it is thermally treated. Subsequently, the aerosol is fed into the inner tube of a coaxial burner. The outer tube [of the burner] is filled with hydrogen which burns with the outside air. The flame is fed into a glass tube which is connected via a filter with a blower attached to an exhaust. The product is deposited on the filter.

The palladium powder obtained is characterized by XRD, REM, BET surface, CILAS. The results are summarized in the following:

Operations parameter:

predrying temperature: 150 °C
burning gas: hydrogen, 600 l / hr
exhaust gas: 3000 l / hr

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

This Page Blank (uspto)